

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 100 47 989 A 1

⑯ Int. Cl.⁷:
C 09 D 5/46

C 08 G 18/70
C 08 G 18/83
C 08 L 75/04
C 09 D 175/04
C 09 J 175/04
C 09 D 5/34
B 05 D 1/36

⑯ Aktenzeichen: 100 47 989.8
 ⑯ Anmeldetag: 28. 9. 2000
 ⑯ Offenlegungstag: 18. 4. 2002

⑯ Anmelder:
BASF Coatings AG, 48165 Münster, DE
 ⑯ Vertreter:
Dres. Fitzner & Münch, 40878 Ratingen

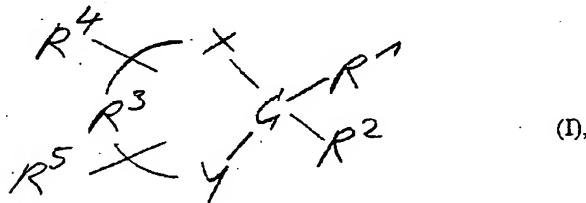
⑯ Erfinder:
Baumgart, Hubert, Dr., 48163 Münster, DE; Rink, Heinz-Peter, Dr., 48153 Münster, DE; Meisenburg, Uwe, Dr., 47051 Duisburg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen und ihre Verwendung
 ⑯ Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen, enthaltend
 (A) ein Bindemittel mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe,
 (B) ein Addukt, herstellbar aus
 (b1) einem Diisocyanat und
 (b2) einer Verbindung der allgemeinen Formel I mit einer isocyanatreaktiven Gruppe:

(C) mindestens ein VernetzungsmitTEL; enthaltend im statistischen Mittel mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül.



DE 100 47 989 A 1

worin R¹ und R² Wasserstoffatome oder Alkylreste, X und Y Sauerstoffatome, Schwefelatome oder >N-R⁶ mit R⁶ = Alkyrest oder Arylrest, R³ Alkylenrest, R⁴ und R⁵ Wasserstoffatome, isocyanatreaktive Gruppen oder Reste R⁶; wobei R⁴, R⁵ oder R⁶ eine isocyanatreaktive Gruppe enthält oder R⁴ und R⁵ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei R⁴, R⁵ oder R⁶ - sofern vorhanden - keine isocyanatreaktiven Gruppen aufweisen und das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in (b1) zu den isocyanatreaktiven Gruppen in der Verbindung I bei 1,0 liegt; und

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbare (Dual Cure) Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen. Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Dual-Cure-Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe zur Herstellung von neuen Klarlackierungen oder farb- und effektgebenden Unidecklackierungen, Basislackierungen und Mehrschichtlackierungen in der Kraftfahrzeugserienlackierung und -reparaturlackierung, der Lackierung von Bauwerken im Innen- und Außenbereich, der Möbel-, Fenster- und Türenlackierung sowie der industriellen Lackierung, inklusive Coil Coating, Container Coating und der Imprägnierung von elektrotechnischen Bauteilen. Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung der neuen Dual-Cure-Mehrkomponentenklebstoffe und -dichtungsmassen für die Herstellung von neuen Klebschichten und Dichtungen, insbesondere auf den vorstehend aufgeführten Anwendungsgebieten.

[0002] Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, die sowohl thermisch als auch mit aktinischer Strahlung härtbar sind (Dual-Cure-Beschichtungsstoffe, -Klebstoffe und -Dichtungsmassen), gewinnen immer mehr an Interesse, weil sie zahlreiche Vorteile bieten.

[0003] Hier und im folgenden bedeutet aktinische Strahlung elektromagnetische Strahlung wie nahe Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung oder Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, oder Korpuskularstrahlung wie Elektronenstrahlung.

[0004] So sind Dual-Cure-Beschichtungsstoffe zum einem besser für die Beschichtung thermisch empfindlicher Substrate geeignet als Beschichtungsstoffe, die nur thermisch härtbar sind, da bei ihnen eine möglicherweise unvollständige thermische Härtung bei niedrigen Temperaturen durch die Härtung mit aktinischer Strahlung kompensiert werden kann, so daß insgesamt Beschichtungen mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften resultieren. Zum anderen sind Dual-Cure-Beschichtungsstoffe besser für die Beschichtung komplex geformter dreidimensionaler Substrate geeignet als Beschichtungsstoffe, die nur mit aktinischer Strahlung härtbar sind, da eine unvollständige Strahlenhärtung in den Schattenbereichen der Substrate durch die thermische Härtung kompensiert werden kann, so daß auch hier insgesamt Beschichtungen mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften resultieren.

[0005] Dies gilt mutatis mutandis auch für die Dual-Cure-Klebstoffe und -Dichtungsmassen.

[0006] Thermisch härtbare Zweikomponentenbeschichtungsstoffe, die – ganz allgemein – Reaktivkomponenten mit isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen, übliche und bekannte Polyisocyanate sowie Addukte von Diisocyanaten und Dioxolanen, Dioxanen oder Oxazolidinen, die eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe aufweisen, im Molverhältnis 1 : 1 enthalten, sind aus der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 617 A1 bekannt. Bei den Reaktivkomponenten handelt es sich um hydroxyfunktionelle Polymere (radikalisch polymerisiert), Polykondensate oder Polyaddukte. Diese bekannten Klarlacke weisen einen vergleichsweise hohen Festkörpergehalt von bis zu 76 Gew.-% auf. Die hieraus hergestellten Klarlackierungen weisen gute mechanische Eigenschaften, insbesondere eine vergleichsweise hohe Härte und Flexibilität, sowie eine vergleichsweise hohe Chemikalienbeständigkeit auf.

[0007] Die aus DE 196 09 617 A1 bekannten thermisch härtbaren Zweikomponentenbeschichtungsstoffe sind indes nicht so breit anwendbar, wie es eigentlich wünschenswert wäre. Außerdem muß ihre Standzeit, d. h. die Zeit, innerhalb derer sie nach dem Vermischen der beiden Komponenten einwandfrei verarbeitbar sind und einwandfrei Beschichtungen liefern, noch verlängert werden. Des Weiteren sollte ihr Festkörpergehalt noch weiter erhöht werden. Nicht zuletzt können sie nicht thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual Cure) gehärtet werden.

[0008] Dual-Cure-Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe und Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen hieraus sind aus der europäischen Patentschrift EP-A-0 928 800 bekannt. Die bekannten Dual-Cure-Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe enthalten ein Urethan(meth)acrylat, das (Meth)Acrylatgruppen und freie Isocyanatgruppen aufweist, einen die radikalische Polymerisation initiiierenden UV-Initiator (Photoinitiator) und eine isocyanatreaktive Verbindung. Als isocyanatreaktive Verbindung kommen Polyole wie Polyester aus Diolen und Triolen sowie Diacarbonylsäuren, gehinderte Amine aus Maleinsäureestern und cycloaliphatischen primären Diaminen, Polyetherpolyole oder hydroxylgruppenhaltige (Meth)Acrylatcopolymersate in Betracht. Für die Applikation müssen die bekannten Dual-Cure-Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe jedoch auf einen vergleichsweise niedrigen Festkörpergehalt von beispielsweise 30 Gew.-% Festkörper verdünnt werden (vgl. die europäische Patentanmeldung, Seite 5, Zeile 15).

[0009] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue Dual-Cure-Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen bereitzustellen, die die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr zeigen, sondern die besonders hohe Festkörpergehalte aufweisen und sich dennoch in einfacher Weise problemlos auf grundierte und ungrundierte Substrate applizieren lassen, einen sehr guten Verlauf haben, keine Läufer bilden und Lackierungen, Klebschichten und Dichtungen, insbesondere aber Klarlackierungen, liefern, die eine hervorragende Kratzfestigkeit, Abriebfestigkeit und Chemikalienbeständigkeit aufweisen.

[0010] Demgemäß wurden die neuen thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren (Dual Cure) Mehrkomponentenbeschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen gefunden, die

- (A) mindestens ein Bindemittel mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe im Molekül und
- (B) mindestens ein Addukt, herstellbar aus
 - (b1) mindestens einem Diisocyanat und
 - (b2) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe:
 - (I),
 - worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:
 R¹ und R² unabhängig voneinander = Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; X und Y unabhängig voneinander = Sauerstoffatom, Schwefelatom oder ein Rest >N-R⁶, worin R⁶ = aliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch ein oder mehrere Sauerstoffatome

DE 100 47 989 A 1

unterbrochen sein kann, oder aromatische Gruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen; R³ Alkylenrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen; R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoffatome; isocyanatreaktive funktionelle Gruppen oder Reste R⁶, mit der Maßgabe, daß ein Rest R⁴, R⁵ oder R⁶ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthält oder ein Rest R⁴ oder R⁵ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei die anderen Reste R⁴, R⁵ oder R⁶ – sofern vorhanden – keine isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen; 5 wobei das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in den Diisocyanaten (b1) zu den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Verbindung I bei 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8 liegt;

10 und

(C) mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend im statistischen Mittel mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül; 15

enthält.

[0011] Im folgenden werden die neuen Dual-Cure-Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen als "erfindungsgemäße Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen" bezeichnet.

[0012] Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer Klarlackierung durch Applikation eines Klarlacks auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat oder eine hierauf befindliche Lackierung gefunden, bei dem man den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff als Klarlack verwendet. 20

[0013] Des weiteren wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Lackierung durch Applikation eines pigmentierten Unidecklacks auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat gefunden, bei dem man den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff als Unidecklack verwendet. 25

[0014] Nicht zuletzt wurde das neue Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch

- (1) Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- (2) Trocknung und/oder partielle Härtung oder vollständige Härtung der Basislackschicht,
- (3) Applikation eines Klarlacks auf die getrocknete und/oder partiell gehärtete Basislackschicht oder die gehärtete Basislackierung und
- (4) Gemeinsame Härtung der Klarlackschicht mit der Basislackschicht oder separate Härtung der Klarlackschicht, 30

gefunden, bei dem man

- (a) einen an sich bekannten Basislack und als Klarlack den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff,
- (b) einen an sich bekannten Klarlack und als Basislack den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff oder
- (c) als Basislack und als Klarlack einen pigmentierten und einen nicht pigmentierten erfindungsgemäßen Beschichtungsstoff verwendet. 40

[0015] Nicht zuletzt wurde das neue Verfahren zur Herstellung neuer Klebschichten und/oder Dichtungsmassen auf und in grundierten und ungrundierten Substraten gefunden, bei dem man erfindungsgemäße Klebstoffe und/oder Dichtungsmassen auf und/oder in die Substrate appliziert und härtet.

[0016] Im folgenden werden die neuen Verfahren zusammenfassend als "erfindungsgemäße Verfahren" bezeichnet.

[0017] Weitere erfindungsgemäße Gegenstände gehen aus der Beschreibung hervor.

[0018] Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den Fachmann nicht vorhersehbar, daß die vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe durch die Kombination eines ausgewählten Addukts (B) und eines Dual-Cure-Vernetzungsmittels (C) gelöst werden konnte. Besonders überraschte, daß die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen einen außergewöhnlich hohen Festkörpergehalt aufweisen können, ohne daß die vorzüglichen Applikationseigenschaften darunter leiden. Außerdem überraschte die außerordentlich breite Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen. Des weiteren überraschte das gute Reflow-Verhalten der aus den erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen. 50

[0019] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen sind Mehrkomponentensysteme. Dies bedeutet, daß ihre hochreaktiven Bestandteile auf mehrere Komponenten, die für sich selbst gesehen lagerstabil sind, verteilt vorliegen und erst vergleichsweise kurz vor der Anwendung zusammengegeben werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet "vergleichsweise kurz" einen Zeitraum von 1 min bis 24 h und "lagerstabil", daß die betreffende Komponente mindestens 24 h, vorzugsweise mindestens eine Woche ohne Zersetzung und/oder vorzeitige Vernetzung gelagert werden kann. Vorzugsweise liegen die Bestandteile auf zwei Komponenten verteilt vor, wobei die Bindemittel sowie ggf. die Reaktivverdünner in der einen und die Vernetzungsmittel in der anderen Komponente vorliegen. 55

[0020] Bei der ersten Komponente der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen handelt es sich um die bindemittelhaltige Komponente oder Bindemittelkomponente.

[0021] Der wesentliche Bestandteil der erfindungsgemäß zu verwendenden Bindemittelkomponente ist mindestens ein Bindemittel (A). Das Bindemittel (A) enthält mindestens eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe. Vorzugsweise enthält das Bindemittel (A) mindestens zwei, insbesondere mindestens drei, isocyanatreaktive funktionelle Gruppen. Bei spielsweise geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Thiol-, Hydroxyl- und/oder primäre und/oder sekundäre Aminogruppen, von denen Hydroxylgruppen vorteilhaft sind und erfindungsgemäß bevorzugt verwendet werden. 60

[0022] Darüber hinaus kann das Bindemittel (A) noch mindestens eine der nachstehend beschriebenen funktionellen Gruppen mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung enthalten.

[0023] Beispiele geeigneter Bindemittel (A) sind statistisch, alternierend und/oder blockartig aufgebaute lineare und/oder verzweigte und/oder kammartig aufgebaute (Co)Polymerisate von ethylenisch ungesättigten Monomeren, oder Polyadditionsarze und/oder Polykondensationsarze. Zu diesen Begriffen wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 73 und 74, "Bindemittel", Seite 457, "Polyaddition" und "Polyadditionsarze (Polyaddukte)", sowie Seiten 463 und 464, "Polykondensate", "Polykondensation" und "Polykondensationsarze" verwiesen.

[0024] Beispiele gut geeigneter Polymere sind lineare und/oder verzweigte und/oder blockartig, kammartig und/oder statistisch aufgebaute Poly(meth)acrylate oder Acrylatcopolymerisate, Polyester, Alkyde, Polyurethane, acrylierte Polyurethane, acrylierte Polyester, Polylactone, Polycarbonate, Polyether, Epoxidharz-Amin-Addukte, (Meth)Acrylatdiele, partiell verseifte Polyvinylester oder Polyharnstoffe, insbesondere aber (Meth)Acrylatcopolymerisate (A).

[0025] Vorteilhafte (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weisen

- 15 - eine OH-Zahl von 10 bis 200 mg KOH/g,
- eine Säurezahl von 3 bis 100 mg KOH/g,
- eine Glasübergangstemperatur von -35 bis +60°C,
- ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 20.000 Dalton und
- ein massenmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000 Dalton auf.

20 [0026] Die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) enthalten, jeweils bezogen auf (A), bis zu 80, vorzugsweise bis zu 70, bevorzugt bis zu 60, besonders bevorzugt bis zu 55, ganz besonders bevorzugt bis zu 50 und insbesondere bis zu 45 Gew.-% an hydroxylgruppenhaltigen olefinisch ungesättigten Monomeren (a1) einpolymerisiert.

25 [0027] Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger olefinisch ungesättigter Monomere (a1) sind 2-Alkyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylate wie 2-Methyl-, 2-Ethyl-, 2-Propyl-, 2-Isopropyl- oder 2-n-Butyl-propan-1,3-diol-mono(meth)acrylat.

[0028] Weitere Beispiele geeigneter hydroxylgruppenhaltiger olefinisch ungesättigter Monomere (a1) sind Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure oder einer anderen alpha,beta-ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, die (i) sich von einem Alkylenglykol ableiten, der mit der Säure verestert ist, oder (ii) durch Umsetzung der Säure mit einem Alkyleneoxid wie Ethylenoxid oder Propylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure oder Ethacrylsäure, in denen die Hydroxylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutylacrylat, -methacrylat, -ethacrylat oder -crotonat; 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan- oder Octahydro-4,7-methano-1H-inden-dimethanolmonoacrylat, -monomethacrylat, -monoethacrylat oder -monocrotonat; oder Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton und diesen Hydroxyalkylestern; oder olefinisch ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol; oder Polyole wie Trimethylolpropanmono- oder -diallylether oder Pentaerythritmono-, -di- oder -triallylether. Diese höherfunktionellen Monomeren (a1) werden im allgemeinen nur in untergeordneten Mengen verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind hierbei unter untergeordneten Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a1) solche Mengen zu verstehen, welche nicht zur Vernetzung oder Gelierung der (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) führen, es sei denn, sie sollen in der Form von vernetzten Mikrogelteilchen vorliegen.

40 [0029] Des weiteren kommt ethoxylierter und/oder propoxylierter Allylalkohol, der von der Firma Arco Chemicals vertrieben wird, oder 2-Hydroxyalkylallylether, insbesondere 2-Hydroxyethylallylether, als Monomere (a1) in Betracht. Sofern verwendet, werden sie vorzugsweise nicht als alleinige Monomere (a1), sondern in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das (Meth)Acrylatcopolymerisat (A), eingesetzt.

45 [0030] Des weiteren kommen Umsetzungsprodukte aus Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen je Molekül, insbesondere eine Versatic®-Säure, oder anstelle der Umsetzungsprodukte eine äquivalente Menge Acryl- und/oder Methacrylsäure, die dann während oder nach der Polymerisationsreaktion mit dem Glycidylester einer in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäure mit 5 bis 18 C-Atomen je Molekül, insbesondere einer Versatic®-Säure (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "Versatic®-Säuren", Seiten 605 und 606), umgesetzt wird.

50 [0031] Darüber hinaus enthalten die (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weitere olefinisch ungesättigte Monomere (a2), deren Anteil an (A) mindestens 10, vorzugsweise mindestens 12, bevorzugt mindestens 14, besonders bevorzugt mindestens 16, ganz besonders bevorzugt mindestens 18 und insbesondere mindestens 20 Gew.-% beträgt.

55 [0032] Beispiele geeigneter Monomere (a2) sind

Monomere (a21)

60 [0033] Im wesentlichen säuregruppenfreie (Meth)Acrylsäureester wie (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester mit bis zu 20 Kohlenstoffatomen im Alkylrest, insbesondere Methyl-, Ethyl-, Propyl-, n-Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Ethylhexyl-, Stearyl- und Laurylacrylat oder -methacrylat; cycloaliphatische (Meth)Acrylsäureester, insbesondere Cyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Octahydro-4,7-methano-1H-inden-methanol- oder tert.-Butylcyclohexyl(meth)acrylat; (Meth)Acrylsäureoxaalkylester oder -oxacycloalkylester wie Ethyltriglykol(meth)acrylat und Methoxyloligoglykol(meth)acrylat mit einem Molekulargewicht Mn von vorzugsweise 550 Dalton oder andere ethoxylierte und/oder propoxylierte hydroxylgruppenfreie (Meth)Acrylsäurederivate (weitere Beispiele geeigneter Monomere (a2) dieser Art sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A1, Spalte 3, Zeile 65, bis Spalte 4, Zeile 20, bekannt). Diese können in untergeordneten Mengen höherfunktionelle (Meth)Acrylsäurealkyl- oder -cycloalkylester wie Ethylenglykol-, Propylenglykol-, Diethylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol-, Pentan-1,5-diol-, Hexan-1,6-diol-, Octahydro-

DE 100 47 989 A 1

4,7-methano-1H-inden-dimethanol- oder Cyclohexan-1,2-, -1,3- oder -1,4-diol-di(meth)acrylat; Trimethylopropan-di- oder -tri(meth)acrylat; oder Pentaerythrit-di-, -tri- oder -tetra(meth)acrylat enthalten. Hinsichtlich der Mengen an höherfunktionellen Monomeren (a21) gilt das vorstehend bei den Monomeren (a2) Gesagte.

Monomere (a22)

5

[0034] Mindestens eine Säuregruppe, vorzugsweise eine Carboxylgruppe, pro Molekül tragende ethylenisch ungesättigte Monomere oder ein Gemisch aus solchen Monomeren. Als Komponente (a22) werden besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt. Es können aber auch andere ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren mit bis zu 10 6 C-Atomen im Molekül verwendet werden. Beispiele für solche Säuren sind Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Teil-Fumarsäure und Itaconsäure. Weiterhin können ethylenisch ungesättigte Sulfon- oder Phosphonsäuren, bzw. deren Tei-15 Lester, als Komponente (a22) verwendet werden. Als Monomere (a22) kommen desweiteren Maleinsäuremono-ester, Bernsteinsäuremono(meth)acryloyloxyethylester und Phthalsäuremono(meth)acryloyloxyethylester sowie Vinylbenzoësäure (alle Isomere), alpha-Methylvinylbenzoësäure (alle Isomere) oder Vinylbenzolsulfonsäure (alle Isomere) in Betracht. Weitere Beispiele säuregruppenhaltiger Monomere (a22) sind aus der Offenlegungsschrift DE 196 25 773 A1, Spalte 2, Zeile 58, bis Spalte 3, Zeile 8, oder aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/49205, Seite 3, Zeilen 23 bis 34, bekannt.

Monomere (a23)

20

[0035] Vinylester von in alpha-Stellung verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 bis 18 C-Atomen im Molekül. Die verzweigten Monocarbonsäuren können erhalten werden durch Umsetzung von Ameisensäure oder Kohlenmonoxid und Wasser mit Olefinen in Anwesenheit eines flüssigen, stark sauren Katalysators; die Olefine können Crack-Produkte von paraffinischen Kohlenwasserstoffen, wie Mineralölfaktionen, sein und können sowohl verzweigte wie geradkettige acy-25 clische und/oder cycloaliphatische Olefine enthalten. Bei der Umsetzung solcher Olefine mit Ameisensäure bzw. mit Kohlenmonoxid und Wasser entsteht ein Gemisch aus Carbonsäuren, bei denen die Carboxylgruppen vorwiegend an einem quaternären Kohlenstoffatom sitzen. Andere olefinische Ausgangsstoffe sind z. B. Propylentrimer, Propylentetramer und Diisobutylene. Die Vinylester können aber auch auf an sich bekannte Weise aus den Säuren hergestellt werden, z. B. indem man die Säure mit Acetylen reagieren lässt. Besonders bevorzugt werden – wegen der guten Verfügbarkeit – 30 Vinylester von gesättigten aliphatischen Monocarbonsäuren mit 9 bis 11 C-Atomen, die am alpha-C-Atom verzweigt sind, eingesetzt.

Monomere (a24)

35

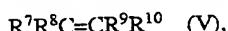
[0036] N,N-Diethylamino-alpha-methylstyrol (alle Isomere), N,N-Diethylaminostyrol (alle Isomere), Allylamin, Crotylamin, 2-Amino- oder 2-N-Methyl-, 2-N,N-Dimethyl-, 2-N-Ethyl-, 2-N,N-Diethyl-, 2-N-Propyl-, 2-N,N-Dipropyl-, 2-N-Butyl-, 2-N,N-Dibutyl-, 2-N-Cyclohexyl- oder 2-N,N-Cyclohexyl-methyl-amino- oder 2-N,N,N,N-Tetramethylammonium- oder 2-N,N-Dimethyl-N,N-diethylammonium-, 2-Tetramethylphosphonium- oder 2-Triethylsulfonium-ethylmonium- oder 3-N,N-Ethyl-, 3-N,N-Diethyl-, 3-N-Propyl-, 3-N,N-Dipropyl-, 3-N-Butyl-, 3-N,N-Dibutyl-, 3-N-Cyclohexyl- oder 3-N,N-Cyclohexyl-methyl-amino- oder 3-N,N,N,N-Tetramethylammonium- oder 3-N,N,N,N-Tetramethyl-N,N-diethylammonium-, 3-Tetramethylphosphonium- oder 3-Triethylsulfonium-propylacrylat oder -propylmethacrylat.

40

Monomere (a25)

45

[0037] Diarylethylene, insbesondere solche der allgemeinen Formel V:



warin die Reste R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Cycloalkyl-, Alkylcycloalkyl-, Cycloalkylalkyl-, Aryl-, Alkylaryl-, Cycloalkylaryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste stehen, mit der Maßgabe, daß mindestens zwei der Variablen R^1 , R^2 , R^3 und R^4 für substituierte oder unsubstituierte Aryl-, Arylalkyl- oder Arylcycloalkylreste, insbesondere substituierte oder unsubstituierte Arylreste, stehen. Beispiele geeigneter Alkylreste sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert-Butyl, Amyl, Hexyl oder 2-Ethylhexyl. Beispiele geeigneter Cycloalkylreste sind Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl. Beispiele geeigneter Arylreste sind Phenyl, Naphthyl oder Biphenyl, vorzugsweise Phenyl und Naphthyl und insbesondere Phenyl. Beispiele geeigneter Alkylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Cycloalkylalicylreste sind 2-, 3- oder 4-Phenyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylcyclohex-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Methyl-, -Ethyl-, -Propyl- oder -Butylphen-1-yl. Beispiele geeigneter Arylcycloalkylreste sind 2-, 3- oder 4-Cyclohexylphen-1-yl. Vorzugsweise handelt es sich bei den Arylresten R^7 , R^8 , R^9 und/oder R^{10} um Phenyl- oder Naphthylreste, insbesondere Phenylreste. Die in den Resten R^7 , R^8 , R^9 und/oder R^{10} gegebenenfalls vorhandenen Substituenten sind elektronenziehende oder elektronenschiebende Atome oder organische Reste, insbesondere Halogenatome, Nitrit-, Nitro-, partiell 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100

DE 100 47 989 A 1

obenzol) oder Vinyliden-bis(4-nitrobenzol), insbesondere Diphenylethylen (DPE), weswegen sie bevorzugt verwendet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden die Monomeren (a25) eingesetzt, um die Copolymerisation in vorteilhafter Weise derart zu regeln, daß auch eine radikalische Copolymerisation in Batch-Fahrweise möglich ist.

5 Monomere (a26)

[0038] Cyclische und/oder acyclische Olefine wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Cyclohexen, Cyclopenten, Norbonen, Butadien, Isopren, Cylopentadien und/oder Dicyclopentadien.

10 Monomere (a27)

[0039] Amidgruppenhaltige Monomere wie (Meth)Acrylsäureamid, N-Methyl-, N,N-Dimethyl-, N-Ethyl-, N,N-Diethyl-, N-Propyl-, N,N-Diisopropyl-, N-Butyl-, N,N-Diisobutyl-, N-Cyclohexyl-, N,N-Cyclohexyl-methyl- und/oder N-Methylol-, N,N-Dimethylol-, N-Methoxymethyl-, N,N-Di(methoxymethyl)-, N-Ethoxymethyl- und/oder N,N-Di(ethoxyethyl)-(meth)acrylsäureamid; carbamatgruppenhaltige Monomere wie (Meth)Acryloyloxyethylcarbamat oder (Meth)Acryloyloxypropylcarbamat; oder harnstoffgruppenhaltige Monomere wie Ureidoacrylat oder -methacrylat;

15 Monomere (a28)

20 [0040] Epoxidgruppen enthaltende Monomere wie der Glycidylester der Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itaconsäure.

25 Monomere (a29)

25 [0041] Vinylaromatische Kohlenwasserstoffe wie Styrol, Vinyltoluol, Diphenylethylen oder alpha-Alkylstyrole, insbesondere alpha-Methylstyrol;

30 Monomere (a210)

30 [0042] Nitrile wie Acrylnitril und/oder Methacrylnitril;

35 Monomere (a211)

35 [0043] Vinylverbindungen, insbesondere Vinyl- und/oder Vinylidendifluoride wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidendifluorid oder Vinylidendifluorid; N-Vinylamide wie Vinyl-N-methylformamid, N-Vinylcaprolactam oder N-Vinylpyrrolidon; 1-Vinylimidazol; Vinylether wie Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-Butylvinylether, Isobutylvinylether und/oder Vinylcyclohexylether; und/oder Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropional, Vinylbutyrate, Vinylpivalat und/oder der Vinylester der 2-Methyl-2-ethylheptansäure.

40 Monomere (a212)

40 [0044] Allylverbindungen, insbesondere Allylether und -ester wie Allylmethyl-, -ethyl-, -propyl- oder -butylether oder Allylacetat, -propionat oder -butyrat.

45 Monomere (a213)

45 [0045] Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 1.000 bis 40.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5 ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen; insbesondere Polysiloxanmakromonomere, die ein zahlenmittleres Molekulargewicht Mn von 2.000 bis 20.000, besonders bevorzugt 2.500 bis 10.000 und insbesondere 3.000 bis 7.000 und im Mittel 0,5 bis 2,5, bevorzugt 0,5 bis 1,5, ethylenisch ungesättigte Doppelbindungen pro Molekül aufweisen, wie sie in der DE 38 07 571 A1 auf den Seiten 5 bis 7, der DE 37 06 095 A1 in den Spalten 3 bis 7, der internationalen Patentanmeldung WO 92/22615 auf Seite 12, Zeile 18, bis Seite 18, Zeile 10, beschrieben sind; und/oder

55 Monomere (a214)

55 [0046] Acryloxyilan-enthaltende Vinylmonomere, herstellbar durch Umsetzung hydroxyfunktioneller Silane mit Epichlorhydrin und anschließender Umsetzung des Reaktionsproduktes mit (Meth)Acrylsäure und/oder Hydroxyalkyl- und/oder -cycloalkylestern der (Meth)Acrylsäure und/oder weiterer hydroxylgruppenhaltiger Monomere (a2)

[0047] Die Monomeren (a1) und (a2) werden vorzugsweise so ausgewählt, daß die vorstehend angegebenen OH-Zahlen und Glasübergangstemperaturen resultieren. Außerdem werden die Monomeren (a2), die reaktive funktionelle Gruppen enthalten, nach Art und Menge so ausgewählt, daß sie die Vernetzungsreaktionen der Hydroxylgruppen mit den nachstehend beschriebenen Addukten (B) und/oder Vernetzungsmitteln (C) in der weiteren Komponente nicht inhibieren oder völlig verhindern.

[0048] Die Auswahl der Monomeren (a) zur Einstellung der Glasübergangstemperaturen kann vom Fachmann unter Zuhilfenahme der folgenden Formel von Fox, mit der die Glasübergangstemperaturen von (Meth)Acrylatcopolymerisa-

ten (A) näherungsweise berechnet werden können, vorgenommen werden:

$$n = x$$

$$1/T_g = \sum W_n/T_{gn}; \quad \sum_n W_n = 1$$

Tg = Glasübergangstemperatur des Poly(meth)acrylats;

W_n = Gewichtsanteil des n-ten Monomers;

T_g^n = Glasübergangstemperatur des Homopolymers aus dem n-ten Monomer und

x = Anzahl der verschiedenen Monomeren

[0049] Die Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden (Meth)Acrylatcopolymerisate (A) weist keine verfahrenstechnischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt mit Hilfe der auf dem Kunststoffgebiet üblichen und bekannten Methoden der kontinuierlichen oder diskontinuierlichen radikalisch initiierten Copolymerisation in Masse, Lösung, Emulsion, Miniemulsion oder Mikroemulsion unter Normaldruck oder Überdruck in Rührkesseln, Autoklaven, Rohrreaktoren, Schlaufenreaktoren oder Taylorreaktoren bei Temperaturen von 50 bis 200°C.

[0050] Beispiele geeigneter Copolymerisationsverfahren werden in den Patentanmeldungen DE 197 09 465 A1, DE 197 09 476 A1, DE 28 48 906 A1, DE 195 24 182 A1, DE 198 28 742 A1, DE 196 28 143 A1, DE 196 28 142 A1, EP 0 554 783 A1; WO 95/27742, WO 82/02387 oder WO 98/02466 beschrieben.

[0051] Beispiele geeigneter radikalischer Initiatoren sind Dialkylperoxide, wie Di-tert.-Butylperoxid oder Dicumylperoxid; Hydroperoxide, wie Cumolhydroperoxid oder tert.-Butylhydroperoxid; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylper-3,5,5-trimethyl-hexanoat oder tert.-Butylper-2-ethylhexanoat; Peroxodicarbonate, Kalium-, Natrium- oder Ammoniumsperoxidisulfat; Azoinitiatoren, beispielsweise Azodinitrile wie Azobisisobutyronitril; C-C-spaltende Initiatoren wie Benzpinakolsilylether, oder eine Kombination eines nicht oxidierenden Initiators mit Wasserstoffperoxid. Es können auch Kombinationen der vorstehend beschriebenen Initiatoren eingesetzt werden.

[0052] Weitere Beispiele geeigneter Initiatoren werden in der deutschen Patentanmeldung DE 196 28 142 A1, Seite 3, Zeile 49 bis Seite 4, Zeile 6, beschrieben.

[0053] Vorzugsweise werden vergleichsweise große Mengen an radikalischem Initiator zugegeben, wobei der Anteil des Initiators am Reaktionsgemisch, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren (a) und des Initiators, besonders bevorzugt 0,2 bis 20 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 0,5 bis 15 Gew.-% und insbesondere 1,0 bis 12 Gew.-% beträgt.

[0054] Des weiteren können Thiocarbonylthio-Verbindungen oder Mercaptane wie Dodecylmercaptan als Kettenübertragungsmittel oder Molekulargewichtsregler verwendet werden.

[0055] Der Gehalt der erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den vorstehend beschriebenen (Meth)Acrylatcopolmerisaten (A) kann breit variieren. Der Gehalt richtet sich insbesondere nach der Funktionalität der Bindemittel einerseits und der Funktionalität der nachstehend beschriebenen Addukte (B) und der Verneutungsmittel (C) andererseits. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 5,0 bis 80, bevorzugt 6,0 bis 75, besonders bevorzugt 7,0 bis 70, ganz besonders bevorzugt 8,0 bis 65 und insbesondere 9,0 bis 60 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

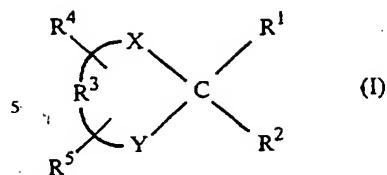
[0056] Der weitere wesentliche Bestandteil der Bindemittelkomponente ist mindestens ein Addukt (B). Das Addukt (B) kann aber auch in Form einer separaten Adduktkomponente getrennt von der Bindemittelkomponente gelagert und erst kurz vor der Applikation den übrigen Komponenten zugemischt werden. Erfindungsgemäß ist es von Vorteil, wenn die separate Adduktkomponente der Bindemittelkomponente zugemischt wird.

[00571] Das Addukt (B) ist herstellbar aus einem Diisocyanat (b1) und einer Verbindung I (b2).

[0057] Das Addukt (B) ist herstellbar aus 3,3,3-trimethyl-1,3,3-trimethylcyclohexan und 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatoethyl-cyclohexan), 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-1-(4-isocyanatobutyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)-1-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatopropyl)-1-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatoethyl)-1-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobutyl)-1-cyclohexan, 1,2-Diisocyanatocyclooctan, 1,3-Diisocyanatocyclobutan, 1,2-Diisocyanatocyclopentan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, Diisocyanatocyclopentan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, Tetramethylendiisocyanat, Pentamethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat (HDI), Ethylethylendiisocyanat, Trimethylhexandiisocyanat, Heptamethylendiisocyanat oder Diisocyanate, abgeleitet von Dimerfettsäuren, wie sie unter der Handelsbezeichnung DDI 1410 von der Firma Henkel vertrieben und in den Patentschriften WO 97/49745 und WO 97/49747 beschrieben werden, insbesondere 2-Heptyl-3,4-bis(9-isocyanatononyl)-1-pentyl-cyclohexan, oder 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(2-isocyanatoethyl)-1-cyclohexan, 1,3-Bis(3-isocyanatopropyl)-1-cyclohexan, 1,2-, 1,4- oder 1,3-Bis(4-isocyanatobutyl)-1-cyclohexan oder flüssiges Bis(4-isocyanatocyclohexyl)methan eines trans/trans-Gehalts von bis zu 30 Gew.-%, vorzugsweise 25 Gew.-% und insbesondere 20 Gew.-%, wie es den Patentanmeldungen DE 44 14 032 A1, GB 1220717 A1, DE 16 18 795 A1 oder DE 17 93 785 A1 beschrieben wird, bevorzugt Isophorondiisocyanat, 5-Isocyanato-1-(2-isocyanatoethyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-1-(3-isocyanatopropyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 5-Isocyanato-1-(4-isocyanatobutyl)-1,3,3-trimethylcyclohexan, 1-Isocyanato-2-(3-isocyanatopropyl)-1-cyclohexan, 1-Isocyanato-2-(4-isocyanatobutyl)-1-cyclohexan oder HDI, insbesondere HDI.

[0059] Die Verbindungen I weisen eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe auf. Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primäre oder sekundäre Aminogruppen.

[0060] Die Verbindungen I haben die allgemeine Formel I:



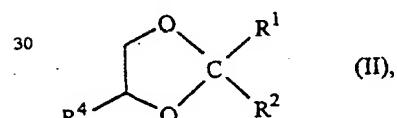
[0061] In der allgemeinen Formel I stehen R¹ und R² unabhängig voneinander für Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, Isoamyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethyl-hex-1-yl, n-Nonyl oder n-Decyl, insbesondere Isopropyl; X und Y stehen unabhängig voneinander für Sauerstoffatome, Schwefelatome oder Reste >N-R⁶, worin R⁶ ein aliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen ist, dessen Kohlenstoffkette durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, wie die vorstehend beschriebenen Reste R¹ und R², Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl, Octadecyl, Nonadecyl oder Eicosanyl oder Oligo(ethyleneglykol)-1-yl, Oligo(propyleneglykol)-1-yl oder Oligo(butyleneglykol)-1-yl oder die entsprechenden gemischten Oligomeren mit einem Oligomerisationsgrad von bis zu 15. Außerdem kann R⁶ ein aromatischer Rest mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen sein wie Phenyl, Naphthyl oder Diphenyl-1-yl.

[0062] R³ steht für einen Alkylenrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen wie Methylen, Eth-1,2-ylén, Trimethylen, Tetramethylen oder Pentamethylen.

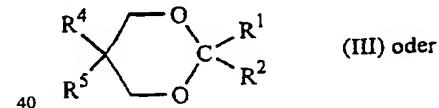
[0063] R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander für Wasserstoffatome, isocyanatreaktive funktionelle Gruppen oder Reste R⁶.

[0064] Wesentlich für die Verbindungen I ist, daß ein Rest R⁴, R⁵ oder R⁶ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthält oder ein Rest R⁴ oder R⁵ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei die anderen Reste R¹, R² oder R⁶ – sofern vorhanden – keine isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen.

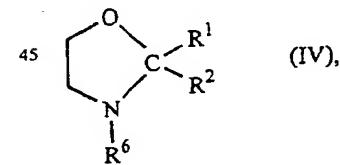
[0065] Beispiele gut geeigneter Verbindungen I sind Dioxolane der allgemeinen Formel II:



35 Dioxane der allgemeinen Formel III:



oder Oxazolidine der allgemeinen Formel IV:



50 worin die Reste R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁶ die vorstehend angegebene Bedeutung haben, wobei die Reste R⁴ oder R⁶ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthalten.

[0066] Beispiele geeigneter Dioxolane (II), Dioxane (III) und Dioxazolidine (IV) sowie ihre Herstellung werden im Detail in den Beispielen der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 617 A1, Seite 5, Zeile 54, bis Seite 9, Zeilen 27, beschrieben.

[0067] Hierzu weisen die Oxazolidine (IV) besondere Vorteile auf, weswegen sie erfahrungsgemäß besonders bevorzugt verwendet werden. Beispiele besonders gut geeigneter Oxazolidine (N) sind N-(2-Hydroxyethyl)-1,3-oxazolidin oder N-(2-Hydroxyethyl)-2-isopropyl-1,3-oxazolidin, wie sie auf Seite 6, Tabelle 1, Nr. 5a und Nr. 5b, der deutschen Patentanmeldung DE 196 09 617 A1 beschrieben werden.

[0068] Für die Herstellung des Addukts (B) ist es wesentlich, daß das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in den Diisocyanaten (b1) zu den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Verbindung I (b2) bei 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8, vorzugsweise 0,9 : 1,1 bis 1,1 : 0,9 und insbesondere 1 : 1 liegt.

[0069] Der Gehalt der erfahrungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den vorstehend beschriebenen Addukten (B) kann sehr breit variieren. Er richtet sich insbesondere nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel (C) und der (Meth)Acrylatcopolymersäte (A) sowie danach, welche Viskosität die erfahrungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen haben sollen. Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 20 bis 90, bevorzugt 22 bis 85, besonders bevorzugt 23 bis 80, ganz besonders bevorzugt 24 bis 75 und insbesondere 25 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörpergehalt der erfahrungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen,

wobei der Gehalt an (B) bis zu 18-mal so hoch wie der Gehalt an (A) gewählt werden kann.

[0070] Die Bindemittelkomponente und/oder Adduktkomponente kann oder können üblicher und bekannte Zusatzstoffe (D) in wirksamen Mengen enthalten. Wesentlich ist, daß die Zusatzstoffe (D) nicht die Vernetzungsreaktionen inhibieren oder völlig verhindern.

[0071] Beispiele geeigneter Zusatzstoffe (D) sind farb- und/oder effektgebende Pigmente, organische und anorganische, transparente oder opake Füllstoffe, Nanopartikel, thermisch und/oder mit aktinischer Strahlung härtbare Reaktivverdünnner, niedrig siedende organische Lösemittel und hochsiedende organische Lösemittel ("lange Lösemittel"), Wasverdünner, UV-Absorber, Lichtschutzmittel, Radikalfänger, thermolabile radikalische Initiatoren, Photoinitiatoren und -Cointiatoren, sonstige zusätzliche Bindemittel, Vernetzungsmittel, wie sie in Einkomponentensystemen verwendet werden, Katalysatoren für die thermische Vernetzung, Entlüftungsmittel, Slipadditive, Polymerisationsinhibitoren, Entschäumer, Emulgatoren, Netz- und Dispergiermittel, Haftvermittler, Verlaufsmittel, filmbildende Hilfsmittel, Sag control agents 10 Emulgatoren, rheologiesteuernde Additive (Verdicker), Flammenschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren, Wachse, Mattierungsmittel, Vorstufen organisch modifizierter Keramikmaterialien oder zusätzliche Bindemittel.

[0072] Art und Menge der Zusatzstoffe (D) richten sich nach dem Verwendungszweck der mit Hilfe der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe hergestellten Beschichtungen.

[0073] Dient beispielsweise ein erfindungsgemäße Beschichtungsstoff der Herstellung von Unidecklackierungen oder Basislackierungen, enthält er üblicherweise farb- und/oder effektgebende Pigmente (D) sowie gegebenenfalls opake Füllstoffe. Dient ein erfindungsgemäßer Beschichtungsstoff beispielsweise der Herstellung von Klärlackierungen oder 20 Sealer – was der bevorzugte Verwendungszweck ist –, sind diese Zusatzstoffe (D) naturgemäß in dem betreffenden Beschichtungsstoff nicht enthalten.

[0074] Beispiele geeigneter Effektpigmente (D) sind Metallplättchenpigmente wie handelsübliche Aluminiumbronzien, gemäß DE 36 36 183 A1 chromatierte Aluminiumbronzien, und handelsübliche Edelstahlbronzien sowie nichtmetallische Effektpigmente, wie zum Beispiel Perlglanz- bzw. Interferenzpigmente. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 176, "Effektpigmente" und Seiten 380 und 381 "Metalloxid-Glimmer-Pigmente" bis "Metallpigmente", verwiesen.

[0075] Beispiele für geeignete anorganische farbgebende Pigmente (D) sind Titandioxid, Eisenoxide, Sicotransgelb und Ruß. Beispiele für geeignete organische farbgebende Pigmente (D) sind Thioindigopigmente Indanthrenblau, Cromophthalrot, Irgazinorange und Heliogengrün. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg 30 Thieme Verlag, 1998, Seiten 180 und 181, "Eisenblau-Pigmente" bis "Eisenoxidschwarz", Seiten 451 bis 453 "Pigmente" bis "Pigmentsvolumenkonzentration", Seite 563 "Thioindigo-Pigmente" und Seite 567 "Titandioxid-Pigmente" verwiesen.

[0076] Beispiele geeigneter organischer und anorganischer Füllstoffe (D) sind Kreide, Calciumsulfate, Bariumsulfat, Silikate wie Talk oder Kaolin, Kieselsäuren, Oxide wie Aluminiumhydroxid oder Magnesiumhydroxid oder organische Füllstoffe wie Textilfasern, Cellulosefasern, Polyethylenfasern oder Holzmehl. Ergänzend wird auf Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seiten 250 ff., "Füllstoffe", verwiesen.

[0077] Beispiele geeigneter thermisch härtbarer Reaktivverdünnner (D) sind stellungsisomere Diethyloctandiole oder Hydroxylgruppen enthaltende hyperverzweigte Verbindungen oder Dendrimere, wie sie beispielsweise in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 05 421 A1, DE 198 09 643 A1 oder DE 198 40 405 A1 beschrieben werden.

[0078] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung härtbarer Reaktivverdünnner (D) sind die in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, auf Seite 491 unter dem Stichwort "Reaktivverdünnner" beschrieben.

[0079] Beispiele geeigneter niedrigsiedender organischer Lösemittel (D) und hochsiedender organischer Lösemittel (D) ("lange Lösemittel") sind Ketone wie Methylethyleketon oder Methylisobutyleketon, Ester wie Ethylacetat oder Butylacetat, Ether wie Dibutylether oder Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Propylenglykol-, Dipropylenglykol-, Butylenglykol- oder Dibutylenglykoldimethyl-, -diethyl- oder -dibutylether, N-Methylpyrrolidon oder Xylole oder Gemische aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Solventnaphtha® oder Solvesso®.

[0080] Beispiele geeigneter thermolabiler radikalischer Initiatoren (D) sind organische Peroxide, organische Azoverbindungen oder C-C-spaltende Initiatoren wie Dialkylperoxide, Peroxocarbonsäuren, Peroxodicarbonate, Peroxidester, Hydroperoxide, Ketoperoxide, Azodinitrile oder Benzpinakolsilylether.

[0081] Beispiele geeigneter Katalysatoren (D) für die Vernetzung sind Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinndioleat, Lithiumdecanoat, Zinkoctoat oder Bismutsalze wie Bismutlactat oder -dimethylolpropionat.

[0082] Beispiele geeigneter Photoinitiatoren und Cointiatoren (D) werden in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 1998, Seiten 444 bis 446, beschrieben.

[0083] Beispiele geeigneter zusätzlicher Vernetzungsmittel (D), wie sie in Einkomponentensystemen verwendet werden, sind Aminoplastharze, wie sie beispielsweise in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, "Aminoharze", dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242f., dem Buch "Paints, Coatings and Solvents", second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A1 oder EP-B-0 245 700 A1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden, Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A1 beschrieben werden, Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A oder US 3,781,379 A beschrieben werden, blockierte Polyisocyanate, wie sie beispielsweise in den Patentschriften 60 US 4,444,954 A, DE 196 17 086 A1, DE 196 31 269 A1, EP 0 004 571 A1 oder EP 0 582 051 A1 beschrieben werden, US 4,444,954 A, DE 196 17 086 A1, DE 196 31 269 A1, EP 0 004 571 A1 oder EP 0 582 051 A1 beschrieben werden, US 5,288,865 A oder EP 0 604 922 A1 beschrieben werden.

[0084] Beispiele für geeignete Entlüftungsmittel (D) sind Diazadicycloundecan oder Benzoin.

[0085] Beispiele geeigneter Emulgatoren (D) sind nicht ionische Emulgatoren, wie alkoxylierte Alkanole und Polyole, Phenole und Alkylphenole oder anionische Emulgatoren wie Alkalosalze oder Ammoniumsalze von Alkanocarbonsäuren, Alkansulfosäuren, und Sulfosäuren von alkoxylierten Alkanolen und Polyolen, Phenolen und Alkylphenolen.

5 [0086] Beispiele geeigneter Netzmittel (D) sind Siloxane, fluorhaltige Verbindungen, Carbonsäurehalbester, Phosphorsäureester, Polyacrylsäuren und deren Copolymeren oder Polyurethane.

[0087] Ein Beispiel für einen geeigneten Hafervermittler (D) ist Tricyclodecandimethanol.

[0088] Beispiele für geeignete filmbildende Hilfsmittel (D) sind Cellulose-Derivate wie Celluloseacetobutyrat (CAB).

[0089] Beispiele geeigneter transparenter Füllstoffe (D) sind solche auf der Basis von Siliziumdioxid, Aluminiumoxid oder Zirkoniumoxid; ergänzend wird noch auf das Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1998, Seiten 250 bis 252, verwiesen.

10 [0090] Beispiele geeigneter Sag control agents (D) sind Harnstoffe, modifizierte Harnstoffe und/oder Kieselsäuren, wie sie beispielsweise in den Literaturstellen EP 0 192 304 A1, DE 23 59 923 A1, DE 18 05 693 A1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C1, WO 97/12945 oder "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., beschrieben werden.

15 [0091] Beispiele geeigneter rheologiesteuender Additive (D) sind die aus den Patentschriften WO 94/22968, EP 0 276 501 A1, EP 0 249 201 A1 oder WO 97/12945 bekannten; vernetzte polymere Mikroteilchen, wie sie beispielsweise in der EP 0 008 127 A1 offenbart sind; anorganische Schichtsilikate wie Aluminium-Magnesium-Silikate, Natrium-Magnesium- und Natrium-Magnesium-Fluor-Lithium-Schichtsilikate des Montmorillonit-Typs; Kieselsäuren wie Aerosole; oder synthetische Polymere mit ionischen und/ oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäureanhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder hydrophob modifizierte ethoxylierte Urethane oder Polyacrylate.

20 [0092] Ein Beispiel für ein geeignetes Mattierungsmittel (D) ist Magnesiumstearat.

[0093] Beispiele geeigneter Vorstufen (D) für organisch modifizierte Keramikmaterialien sind hydrolysierbare metall-organische Verbindungen insbesondere von Silizium und Aluminium.

25 [0094] Weitere Beispiele für die vorstehend aufgeführten Zusatzstoffe (C) sowie Beispiele geeigneter UV-Absorber, Radikalfänger, Verlaufsmittel, Flammenschutzmittel, Sikkative, Trocknungsmittel, Hautverhinderungsmittel, Korrosionsinhibitoren und Wachse (B) werden in dem Lehrbuch "Lackadditive" von Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, im Detail beschrieben.

[0095] Die Herstellung der erfundungsgemäß zu verwendenden Bindemittelkomponente und/oder Adduktkomponente weist keine Besonderheiten auf, sondern erfolgt in üblicher und bekannter Weise durch Vermischen der vorstehend beschriebenen Bestandteile in geeigneten Mischaggregaten wie Rührkessel, Dissolver, Rührwerksmühlen oder Extruder.

30 [0096] Der weitere wesentliche Bestandteil erfundungsgemäßer Beschichtungsmittel, Klebstoffe und Dichtungsmassen ist mindestens ein Vernetzungsmittel (C).

[0097] Das Vernetzungsmittel (C) ist in der Vernetzungsmittelkomponente enthalten oder bildet ihren Hauptbestandteil.

35 [0098] Die Vernetzungsmittelkomponente kann demnach auch mindestens einen der vorstehend beschriebenen Zusatzstoffe (D) enthalten, sofern diese nicht mit den Vernetzungsmitteln (C) unerwünschte Reaktionen eingehen wie etwa Zersetzungreaktionen oder vorzeitige Vernetzungsreaktionen.

[0099] Zur Herstellung der erfundungsgemäßen Beschichtungsmitteln wird die Vernetzungsmittelkomponente mit der Bindemittelkomponente und/oder der Adduktkomponente sowie ggf. weiteren Komponenten kurz vor der Applikation der betreffenden erfundungsgemäßen Beschichtungsmitteln, Klebstoffe und Dichtungsmassen vermischt.

40 [0100] Das Vernetzungsmittel (C) enthält im statistischen Mittel mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül. Vorzugsweise enthält das Vernetzungsmittel (C) mindestens zwei Isocyanatgruppen und mindestens zwei der besagten funktionellen Gruppen.

45 [0101] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzel- oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- bindungen oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen. Von diesen werden die Doppelbindungen, insbesondere die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen, bevorzugt angewandt.

50 [0102] Gut geeignete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen liegen beispielsweise in (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Ethenylarylen-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vor. Von diesen sind (Meth)Acrylatgruppen, insbesondere Acrylatgruppen, von besonderem Vorteil und werden deshalb erfundungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

55 [0103] Das Vernetzungsmittel (C) kann in beliebiger Weise hergestellt werden.

[0104] Erfundungsgemäß sind indes Vernetzungsmittel (C) von besonderem Vorteil, die aus mindestens einem Polyisocyanat mit einer Isocyanatfunktionalität von mindestens 2,0 hergestellt werden. Vorzugsweise hatte das Polyisocyanat eine Isocyanatfunktionalität von 2,0 bis 10,0, bevorzugt 2,0 bis 9,0, besonders bevorzugt 2,0 bis 8,0 und insbesondere 2,0 bis 7,0. Im Hinblick auf die bessere Witterungsbeständigkeit und Vergilbungsbeständigkeit werden aliphatische und cycloaliphatische Polyisocyanate bevorzugt verwendet. Im Rahmen der vorliegenden Erfundung bezeichnet der Begriff "cycloaliphatisches Diisocyanat" ein Diisocyanat, worin mindestens eine Isocyanatgruppe an einen cycloaliphatischen Rest gebunden ist.

60 [0105] Beispiele geeigneter aliphatischer und cycloaliphatischer Polyisocyanate mit einer Isocyanatfunktionalität von 2,0 sind die vorstehend bei den Addukten (B) beschriebenen Diisocyanate.

[0106] Von diesen ist Hexamethylendiisocyanat von besonderem Vorteil und wird deshalb erfundungsgemäß ganz besonders bevorzugt verwendet.

[0107] Beispiele geeigneter Polyisocyanate mit einer Isocyanatfunktionalität > 2 sind Polyisocyanate, insbesondere auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat, die Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminoaxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretdiongruppen aufweisen und die in üblicher und bekannter Weise aus den vorstehend beschriebenen Diisocyanaten erhältlich sind. Hiervon sind die allophanatgruppenhaltigen von Vorteil und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet. Beispiele geeigneter Herstellungsverfahren und Polyisocyanate sind aus den Patentschriften CA 2,163,591 A, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A1, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1, EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 oder EP 0 531 820 A1 bekannt.

[0108] Die vorstehend beschriebenen Polyisocyanate werden mit mindestens einer Verbindung umgesetzt, die mindestens eine, insbesondere eine, isocyanatreaktive funktionelle Gruppe und mindestens eine, insbesondere eine, mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindung enthält, umgesetzt.

[0109] Beispiele geeigneter isocyanatreaktiver funktioneller Gruppen sind die vorstehend beschriebenen.

[0110] Beispiele geeigneter mit aktinischer Strahlung aktivierbarer Bindungen sind die vorstehend beschriebenen.

[0111] Beispiele geeigneter Verbindungen mit mindestens einer, insbesondere einer, isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe sowie mindestens einer, insbesondere einer, mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung pro Molekül sind

- Allylalkohol oder 4-Butylvinylether;
- Hydroxyalkylester und Hydroxycycloalkylester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure, insbesondere der Acrylsäure, die durch Veresterung aliphatischer Diole, beispielsweise der vorstehend beschriebenen niedermolekularen Diole B), mit Acrylsäure oder Methacrylsäure oder durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit einem Alkylenoxid erhältlich sind, insbesondere Hydroxyalkylester der Acrylsäure oder Methacrylsäure, in denen die Hydroxyalkylgruppe bis zu 20 Kohlenstoffatome enthält, wie 2-Hydroxyethyl-, 2-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxypropyl-, 3-Hydroxybutyl-, 4-Hydroxybutyl-, Bis(hydroxymethyl)cyclohexanacrylat oder -methacrylat; von diesen sind 2-Hydroxyethylacrylat und 4-Hydroxybutylacrylat besonders vorteilhaft und werden deshalb erfindungsgemäß besonders bevorzugt verwendet; oder
- Umsetzungsprodukte aus cyclischen Estern, wie z. B. epsilon-Caprolacton, und diesen Hydroxyalkyl- oder -cycloalkylestern.

[0112] Die Herstellung der Vernetzungsmittel (C) weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt beispielsweise wie in der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A1 beschrieben.

[0113] Der Gehalt der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen an den vorstehend beschriebenen Vernetzungsmitteln (C) kann breit variieren. Insbesondere richtet er sich nach der Funktionalität der Vernetzungsmittel (C) und der Bindemittel (A) sowie der Menge an Addukt (B). Vorzugsweise liegt der Gehalt bei 1 bis 40, bevorzugt 2 bis 38, besonders bevorzugt 3 bis 36, ganz besonders bevorzugt 4 bis 34 und insbesondere 5 bis 32 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Festkörper der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen.

[0114] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen aus den vorstehend beschriebenen Komponenten bietet keine methodischen Besonderheiten, sondern wird mit Hilfe der üblichen und bekannten, vorstehend beschriebenen Mischvorrichtungen und -verfahren oder mittels üblicher Zwei- oder Mehrkomponenten-Dosier- und -mischanlagen durchgeführt. Idealerweise erfolgt die Durchmischung per Hand.

[0115] Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen dienen der Herstellung von Beschichtungen, Klebschichten und Dichtungen auf und/oder in grundierten und ungrundierten Substraten. Insbesondere dienen die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe der Herstellung von Unidecklackierungen, Klarlackierungen sowie Basislackierungen und Klarlackierungen in farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen.

[0116] Methodisch weist die Applikation der erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe keine Besonderheiten auf, sondern kann durch alle üblichen Applikationsmethoden, wie z. B. Spritzen, Rakeln, Streichen, Gießen, Tauchen, Träufeln oder Walzen erfolgen. Vorzugsweise werden Spritzapplikationsmethoden angewandt, wie zum Beispiel Druckluftspritzen, Airless-Spritzen, Hochrotation, elektrostatischer Sprühauftag (ESTA), gegebenenfalls verbunden mit Heißspritzapplikation wie zum Beispiel Hot-Air-Heißspritzen.

[0117] Als Substrate kommen Oberflächen, die durch eine Härtung der hierauf befindlichen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und/oder Dichtungsmassen unter Anwendung von Hitze und aktinischer Strahlung nicht geschädigt werden, in Betracht; das sind z. B. Metalle, Kunststoffe, Holz, Keramik, Stein, Textil, Faserverbunde, Leder, Glas, Glasfasern, in Glas- und Steinwolle, mineral- und harzgebundene Baustoffe, wie Gips- und Zementplatten oder Dachziegel, sowie Verbunde dieser Materialien. Demnach sind die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen auch für Anwendungen außerhalb der Automobilindustrie geeignet. Hierbei kommen sie insbesondere für die Lackierung, das Verkleben und/oder das Abdichten von Möbeln, Fenstern, Türen, Bauwerken im Innen- und Außenbereich und Verkleben und/oder das Abdichten praktisch aller Teile für den privaten oder industriellen Gebrauch wie Radiatoren, Haushaltsgeräte, Kleinteile aus Metall wie Schrauben und Muttern, Radkappen, Felgen, Emballagen oder elektrotechnische Bauteile wie Motorwicklungen oder Transistorwicklungen.

[0118] Im Falle elektrisch leitfähiger Substrate können Grundierungen verwendet werden, die in üblicher und bekannter Weise aus Elektrotauchlacken (ETL) hergestellt werden. Hierfür kommen sowohl anodische (ATL) als auch kathodische (KTL) Elektrotauchlacke, insbesondere aber KTL, in Betracht.

[0119] Die Elektrotauchlackierung oder die Elektrotauchlackschicht kann mit einem Füller überschichtet werden, der entweder für sich alleine oder gemeinsam mit der Elektrotauchlackschicht gehärtet wird (Naß-in-naß-Verfahren). Die Überschichtung mit einem Füller erfolgt insbesondere in den Bereichen, die einer starken mechanischen Beanspruchung, wie beispielsweise durch Steinschlag, ausgesetzt sind.

[0120] Beispiele geeigneter kathodischer Elektrotauchlacke sowie ggf. von Naß-in-naß-Verfahren werden in der japanischen Patentanmeldung 1975-142501 (japanische Offenlegungsschrift JP 52-065534 A2, Chemical Abstracts Referat Nr. 87: 137427) oder den Patentschriften und -anmeldungen US 4,375,498 A, US 4,537,926 A, US 4,761,212 A, EP 0 529 335 A1, DE 41 25 459 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 074 634 A1, EP 0 505 445 A1, DE 42 35 778 A1, 5 EP 0 646 420 A1, EP 0 639 660 A1, EP 0 817 648 A1, DE 195 12 017 C1, EP 0 192 113 A2, DE 41 26 476 A1 oder WO 98/07794 beschrieben.

[0121] Desgleichen sind geeignete Füller, insbesondere wäßrige Füller, die auch als Steinschlagschutzgrundierungen oder Funktionsschichten bezeichnet werden, aus den Patentschriften und -anmeldungen US 4,537,926 A, EP 0 529 335 A1, EP 0 595 186 A1, EP 0 639 660 A1, DE 44 38 504 A1, DE 43 37 961 A1, WO 89/10387, 10 US 4,450,200 A, US 4,614,683 A oder WO 490/26827 bekannt.

[0122] Es können auch grundierte oder ungrundierte Kunststoffteile aus z. B. ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, VF, 15 CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, UHMWPE, PC, PC/PBT, PC/PA, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PUR-RIM, SMC, BMC, PP-EPDM und UP (Kurzbezeichnungen nach DIN 7728T1) lackiert, geklebt oder abgedichtet werden. Im Falle von nichtfunktionalisierten und/oder unpolaren Substraten können diese vor der Beschichtung in bekannter Weise einer Vorbehandlung, wie mit einem Plasma oder mit Beflammen, unterzogen oder mit einer Hydrogrundierung versehen werden.

[0123] Erfundungsgemäß werden zur Herstellung der erfundungsgemäßen Klarlackierungen und Unidecklackierungen die erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe der geeigneten Zusammensetzung auf die vorstehend beschriebenen Substrate appliziert, wonach die resultierenden Klarlack- und Unidecklackschichten gehärtet werden.

[0124] Erfundungsgemäß werden zur Herstellung der erfundungsgemäßen Klebschichten und Dichtungen die erfundungsgemäßen Klebstoffe und Dichtungsmassen auf und/oder in die vorstehend beschriebenen Substrate appliziert. Vorzugsweise wird bei dem Verkleben von Substraten die zu verklebenden Oberflächen zweier oder mehrerer Substrate mit dem erfundungsgemäßen Klebstoff beschichtet, wonach die betreffenden Oberflächen ggf. unter Druck in Kontakt gebracht und die resultierenden Klebschichten gehärtet werden.

[0125] Erfundungsgemäß erfolgt die Herstellung einer erfundungsgemäßen farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch

- (1) Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- (2) Trocknung und/oder partielle Härtung oder vollständige Härtung der Basislackschicht,
- 30 (3) Applikation eines Klarlacks auf die getrocknete und/oder partiell gehärtete Basislackschicht oder die gehärtete Basislackierung und
- (4) Gemeinsame Härtung der Klarlackschicht mit der Basislackschicht oder separate Härtung der Klarlackschicht.

[0126] Hierbei werden in einer ersten, bevorzugten Variante ein an sich bekannter Basislack und als Klarlack ein erfundungsgemäßer Klarlack verwendet.

[0127] In einer zweiten, bevorzugten Variante werden ein an sich bekannter Klarlack und als Basislack ein erfundungsgemäßer Basislack verwendet.

[0128] In einer dritten, bevorzugten Variante werden ein erfundungsgemäßer Basislack und ein erfundungsgemäßer Klarlack verwendet.

[0129] Beispiele an sich bekannter Basislacke sind aus den Patentanmeldungen EP 0 089 497 A1, EP 0 256 540 A1, EP 0 260 447 A1, EP 0 297 576 A1, WO 96/12747, EP 0 523 610 A1, EP 0 228 003 A1, EP 0 397 806 A1, EP 0 574 417 A1, EP 0 531 510 A1, EP 0 581 211 A1, EP 0 708 788 A1, EP 0 593 454 A1, DE-A-43 28 092 A1, EP 0 299 148 A1, EP 0 394 737 A1, EP 0 590 484 A1, EP 0 234 362 A1, EP 0 234 361 A1, EP 0 543 817 A1, WO 95/14721, EP 0 521 928 A1, EP 0 522 420 A1, EP 0 522 419 A1, EP 0 649 865 A1, EP 0 536 712 A1, EP 0 596 460 A1, EP 0 596 461 A1, EP 0 584 818 A1, EP 0 669 356 A1, EP 0 634 431 A1, EP 0 678 536 A1, EP 0 354 261 A1, EP 0 424 705 A1, WO 97/49745, WO 97/49747, EP 0 401 565 A1 oder EP 0 817 684, Spalte 5, Zeile 31 bis 45, bekannt.

[0130] An sich bekannte Klarlacke sind Ein- oder Mehrkomponentenklarlacke, Pulverklarlacke, Pulverslurryklarlacke, UV-härtbare Klarlacke oder Sealier, wie sie aus den Patentanmeldungen, Patentschriften und Veröffentlichungen DE 42 04 518 A1, EP 0 594 068 A1, EP 0 594 071 A1, EP 0 594 142 A1, EP 0 604 992 A1, EP 0 596 460 A1, 50 WO 94/10211, WO 94/10212, WO 94/10213, WO 94/22969 oder WO 92/22615, US 5,474,811 A, US 5,356,669 A oder WO 97/46549, WO 99/14254, US 5,824,373 A, US 4,675,234 A, US 4,634,602 A, US 4,424,252 A, US 4,208,313 A, DE-A-198 14 471 A1, EP 0 928 800 A1, EP 0 636 669 A1, EP 0 410 242 A1, EP 0 783 534 A1, EP 0 650 978 A1, EP 0 650 979 A1, EP 0 650 985 A1, EP 0 540 884 A1, EP 0 568 967 A1, EP 0 054 505 A1, EP 0 002 866 A1, 55 DE 197 09 467 A1, DE 42 03 278 A1, DE 33 16 593 A1, DE 38 36 370 A1, DE 24 36 186 A1, DE 20 03 579 B1, DE 34 07 087 A1, DE 40 11 045 A1, DE 40 25 215 A1, DE 38 28 098 A1, DE 40 20 316 A1 oder DE 41 22 743 A1 bekannt sind.

[0131] Im allgemeinen werden die Füllerlackschicht, Decklackschicht, Basislackschicht und Klarlackschicht in einer Naßschichtdicke appliziert, daß nach ihrer Aushärtung Schichten mit der für ihre Funktionen notwendigen und vorteilhaften Schichtdicken resultieren. Im Falle der Füllerschicht liegt diese Schichtdicke bei 10 bis 150, vorzugsweise 15 bis 120, 60 besonders bevorzugt 20 bis 100 und insbesondere 25 bis 90 µm, im Falle der Decklackierung liegt sie bei 5 bis 90, vorzugsweise 10 bis 80, besonders bevorzugt 15 bis 60 und insbesondere 20 bis 50 µm, im Falle der Basislackierung liegt sie bei 5 bis 50, vorzugsweise 6 bis 40, besonders bevorzugt 7 bis 30 und insbesondere 8 bis 25 µm, und im Falle der Klarlackierungen liegt sie bei 10 bis 100, vorzugsweise 15 bis 80, besonders bevorzugt 20 bis 70 und insbesondere 25 bis 60 µm.

DE 100 47 989 A 1

[0132] Die Aushärtung kann nach einer gewissen Ruhezeit erfolgen. Sie kann eine Dauer von 30 s bis 2 h, vorzugsweise 1 min bis 1 h und insbesondere 1 min bis 30 min haben. Die Ruhezeit dient beispielsweise zum Verlauf und zur Entgasung der applizierten Schichten oder zum Verdunsten von flüchtigen Bestandteilen wie Lösemittel oder Wasser. Die Ruhezeit kann durch die Anwendung erhöhter Temperaturen bis 80°C unterstützt und/oder verkürzt werden, sofern hierbei keine Schädigungen oder Veränderungen der applizierten Schichten eintreten, etwa eine vorzeitige vollständige Vernetzung. 5

[0133] Erfindungsgemäß erfolgt die Aushärtung mit aktinischer Strahlung, insbesondere mit UV-Strahlung, und/oder Elektronenstrahlen. Gegebenenfalls kann sie mit aktinischer Strahlung von anderen Strahlenquellen durchgeführt oder ergänzt werden. Im Falle von Elektronenstrahlen wird vorzugsweise unter Inertgasatmosphäre gearbeitet. Dies kann beispielsweise durch Zuführen von Kohlendioxid und/oder Stickstoff direkt an die Oberfläche der applizierten Schichten gewährleistet werden. 10

[0134] Auch im Falle der Härtung mit UV-Strahlung kann, um die Bildung von Ozon zu vermeiden, unter Inertgas gearbeitet werden. 15

[0135] Für die Härtung mit aktinischer Strahlung werden die üblichen und bekannten Strahlenquellen und optischen Hilfsmaßnahmen angewandt. Beispiele geeigneter Strahlenquellen sind Quecksilberhoch- oder -niederdruckdampflampen, welche gegebenenfalls mit Blei dotiert sind, um ein Strahlenfenster bis zu 405 nm zu öffnen, oder Elektronenstrahlenquellen. Deren Anordnung ist im Prinzip bekannt und kann den Gegebenheiten des Werkstücks und der Verfahrensparameter angepaßt werden. Bei kompliziert geformten Werkstücken wie Automobilkarosserien können die nicht direkter Strahlung zugänglichen Bereiche (Schattenbereiche) wie Hohlräume, Falzen und anderen konstruktionsbedingte Hinterschnedungen mit Punkt-, Kleinfächernen oder Rundumstrahlern, verbunden mit einer automatischen Bewegungseinrichtung für das Bestrahlen von Hohlräumen oder Kanten, ausgehärtet werden. 20

[0136] Die Anlagen und Bedingungen dieser Härtungsmethoden werden beispielsweise in R. Holmes, U. V. and E. B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, beschrieben. 25

[0137] Hierbei kann die Aushärtung stufenweise erfolgen, d. h. durch mehrfache Belichtung oder Bestrahlung mit aktinischer Strahlung. Dies kann auch alternierend erfolgen, d. h., daß abwechselnd mit UV-Strahlung und Elektronenstrahlung gehärtet wird. 30

[0138] Auch die thermische Härtung weist keine methodischen Besonderheiten auf, sondern erfolgt nach den üblichen und bekannten Methoden wie Erhitzen in einem Umluftofen oder Bestrahlen mit IR-Lampen. Wie bei der Härtung mit aktinischer Strahlung kann auch die thermische Härtung stufenweise erfolgen. Vorteilhafterweise erfolgt die thermische Härtung bei einer Temperatur >90°C, bevorzugt 90 bis 180°C, besonders bevorzugt 110 bis 160°C und insbesondere 120 bis 150°C während einer Zeit von 1 min bis zu 2 h, besonders bevorzugt 2 min bis zu 1 h und insbesondere 3 min bis 30 min. 35

[0139] Thermische Härtung und Härtung mit aktinischer Strahlung können gleichzeitig oder alternierend eingesetzt werden. Werden die beiden Härtungsmethoden alternierend verwendet, kann beispielsweise mit der thermischen Härtung begonnen und mit der Härtung mit aktinischer Strahlung geendet werden. In anderen Fällen kann es sich als vorteilhaft erweisen, mit der Härtung mit aktinischer Strahlung zu beginnen und hiermit zu enden. Der Fachmann kann die Härtungsmethode, welche für den jeweiligen Einzelfall am vorteilhaftesten ist aufgrund seines allgemeinen Fachwissens gegebenenfalls unter Zuhilfenahme einfacher Vorversuche ermitteln. 40

[0140] Die erfundungsgemäßen Beschichtungsstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen haben einen außerordentlich hohen Festkörpergehalt bei niedriger Viskosität und einer langen Standzeit. 45

[0141] Die resultierenden erfundungsgemäßen Beschichtungen, insbesondere die Unidecklacke, Klarlacke und farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierungen, weisen eine hohe Härte, Flexibilität, und Chemikalienbeständigkeit, einen hervorragenden Verlauf, keine Läufer, eine sehr gute Zwischenschichthaftung, einen hervorragenden optischen Gesamteindruck, eine sehr gute Witterungsbeständigkeit, eine sehr hohe Kratzfestigkeit und Abriebfestigkeit sowie eine sehr gute Polierbarkeit auf. 50

[0142] Die erfundungsgemäßen Klebschichten sind auf Dauer von hoher Klebkraft auch unter extremen und/oder sehr stark und rasch wechselnden klimatischen Bedingungen. 55

[0143] Die erfundungsgemäßen Dichtungen dichten auf Dauer vollständig gegen chemisch aggressive Stoffe ab. 60

[0144] Somit weisen die erfundungsgemäßen grundierten und ungrundierten Substrate, die mit mindestens einer erfundungsgemäßen Beschichtung beschichtet, mit mindestens einer erfundungsgemäßen Klebschicht verklebt und/oder mit mindestens einer erfundungsgemäßen Dichtung abgedichtet sind, zusätzlich zu den vorstehend aufgeführten Vorteilen eine besonders lange Gebrauchsduer auf, was sie wirtschaftlich besonders wertvoll macht. 65

Beispiele

Herstellbeispiel 1

Die Herstellung eines erfundungsgemäß zu verwendenden Methacrylatcopolymerisats (A)

[0145] In einen Laborreaktor mit einem Nutzvolumen von 4 l, der mit einem Rührer, einem Tropftrichter für den Monomerzulauf und einem Tropftrichter für den Initiatorzulauf, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflußküller ausgestattet war, wurden 650 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 bis 172°C vorgelegt. Das Lösemittel wurde auf 140°C aufgeheizt, wonach bei dieser Temperatur unter Rühren eine Monomerlösung aus 652 Gewichtsteilen Ethylhexylacrylat, 383 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat, 143 Gewichtsteilen Styrol, 213 Gewichtsteilen 4-Hydroxybutylacrylat und 49 Gewichtsteilen Acrylsäure während vier Stunden und eine Initiatorlösung aus 113 Gewichtsteilen tert.-Butylpereethylhexanoat und 113 Gewichtsteilen des aromatischen Lösemittels während viereinhalb Stunden gleichmäßig zudosiert wurden. Mit den Zuläufen wurde gleichzeitig be- 60

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

DE 100 47 989 A 1

gonnen. Nach der Beendigung des Initiatorzulaufs wurde die Redaktionsmischung während zwei Stunden bei 140°C gehalten und danach abgekühlt. Die Reaktionsmischung wurde mit einer Mischung aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnt. Die resultierende Bindemittellösung wies einen Festkörpergehalt von 65 Gew.-% auf (1 h/130°C).

5

Herstellbeispiel 2

Die Herstellung eines Addukts (B)

10 [0146] N-(2-Hydroxyethyl)-2-isopropyl-1,3-oxazolidin wurde, wie auf Seite 9, Zeilen 7 bis 17, Zeile 6, "AV4-Monourethane aus HDI", der DE 196 09 617 A1 beschrieben, mit HDI im Molverhältnis 1 : 1 zu dem Addukt (B) umgesetzt.

Beispiel 1

15 Die Herstellung eines erfindungsgemäßen Dual-Cure-Klarlacks

[0147] Der erfindungsgemäße Dual-Cure-Klarlack wurde durch Vermischen von 66,7 Gewichtsteilen der Bindemittellösung des Herstellbeispiels 1, 158,1 Gewichtsteilen des Addukts des Herstellbeispiels 2, 1,33 Gewichtsteilen Hydroxyphenyltriazin (65prozentig in Xylool), 1,0 Gewichtsteilen N-Aminoether-2,2,6,6-tetramethyl-piperidinyester (Tinuvin® 292 der Firma Ciba Specialty Chemicals), 0,5 Gewichtsteilen Lucirin® TPO (Photoinitiator der Firma BASF Aktiengesellschaft), 1,0 Gewichtsteilen Genocure® MBF (Photoinitiator der Firma Rahn), 2,0 Gewichtsteilen Irgacure® 184 (Photoinitiator der Firma Ciba Specialty Chemicals), Byk® 307 (handelsübliches Additiv der Firma Byk Chemie), 29,4 Gewichtsteilen Butylacetat und 52 Gewichtsteilen eines Isocyanatoacrylates auf Basis von Hexamethylendiisocyanat (Roskydal® UA VPLS FWO 254 E der Firma Bayer AG, 93,6prozentig in Butylacetat) hergestellt. Der Klarlack wurde durch Zugabe von 10% Butylacetat auf eine Applikationsviskosität von 32 Sekunden im DIN 4-Auslaufbecher eingestellt.

20 [0148] Der Festkörpergehalt des erfindungsgemäßen Klarlacks lag bei 82,0 Gew.-% (1 g/1 h bei 125°C im Umluftofen; Viskosität: 32 Sekunden im DIN 4-Auslaufbecher). Der Klarlack wies eine lange Standzeit auf und war nach 8 h noch verarbeitungsfähig.

30 Beispiel 2

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Mehrschichtlackierung

[0149] Zur Herstellung der Mehrschichtlackierung wurden Prüftafeln aus Stahl, die mit einer Elektrotauchlackierung einer Trockenschichtdicke von 18 bis 22 µm beschichtet waren, mit einem Wasserfüller beschichtet. Die resultierende Wasserfüllerschicht wurde während 20 Minuten bei 160°C eingebrannt, so daß eine Füllerlackierung einer Trockenschichtdicke von 35 bis 40 µm resultierte. Die Füllerlackierung wurde anschließend mit einem schwarzen Wasserbasislack in einer Schichtdicke von 12 bis 15 µm beschichtet, und die resultierende Wasserbasislackschicht wurde während 10 Minuten bei 80°C abgelüftet. Hiernach wurde der Klarlack des Beispiels 1 in einer Schichtdicke von 40 bis 45 µm in einem Kreuzgang mit einer Fließbecherpistole pneumatisch appliziert. Anschließend wurde die Klarlackschicht während 2 Minuten bei Raumtemperatur und 10 Minuten bei 80°C abgelüftet. Die abgelüftete Klarlackschicht wurde zunächst mit UV-Strahlung gehärtet (Dosis: 1.500 mJ/cm²; Bandgeschwindigkeit 4 m/min). Anschließend wurden die Wasserbasislackschicht und die Klarlackschicht während 20 Minuten bei 140°C in einem Umluftofen thermisch gehärtet.

[0150] Die erfindungsgemäße Mehrschichtlackierung wies einen Glanz nach DIN 67530 von 84,1 und eine Mikroeingröhre von 124,1 N/mm² (Universalhärte bei 25,6 mN, Fischersope 100 V mit Diamantpyramide nach Vickers).

[0151] Die Kratzfestigkeit der Mehrschichtlackierung wurden nach dem Sandtest bestimmt. Hierzu wurde die Lackoberfläche mit Sand belastet (20 g Quarz-Silbersand 1,5–2,0 mm). Der Sand wurde in einen Becher (Boden plan abgeschnitten) gegeben, der fest auf der Prüftafel befestigt wurde. Mittels eines Motorantriebes wurde die Tafel mit dem Becher und dem Sand in Schüttelbewegungen versetzt. Die Bewegung des losen Sandes verursachte dabei die Beschädigung der Lackoberfläche (100 Doppelhübe in 20 s). Nach der Sandbelastung wurde die Prüffläche vom Abrieb gereinigt, unter einem kalten Wasserstrahl vorsichtig abgewischt und anschließend mit Druckluft getrocknet. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung):

Anfang: 84,1

nach Schädigung: 82,3

55 2 h bei 60°C: 84,1

[0152] Außerdem wurde die Kratzfestigkeit noch nach dem Bürstentest bestimmt. Für diesen Test wurden die Prüftafeln mit der Mehrschichtlackierung mindestens 2 Wochen bei Raumtemperatur gelagert, bevor die Prüfung durchgeführt wurde.

[0153] Die Kratzfestigkeit wurde mit Hilfe des in Fig. 2 auf Seite 28 des Artikels von P. Betz und A. Bartelt, *Progress in Organic Coatings*, 22 (1993), Seiten 27–37, beschriebenen BASF-Bürstentests, der allerdings bezüglich des verwendeten Gewichts (2000 g statt der dort genannten 280 g) abgewandelt wurde, folgendermaßen beurteilt: Bei dem Test wurde die Lackoberfläche mit einem Siebgewebe, welches mit einer Masse belastet wurde, geschädigt. Das Siebgewebe und die Lackoberfläche wurden mit einer Waschmittel-Lösung reichlich benetzt. Die Prüftafel wurde mittels eines Motorantriebs in Hubbewegungen unter dem Siebgewebe vor- und zurückgeschoben.

[0154] Der Prüfkörper war mit Nylon-Siebgewebe (Nr. 11, 31 µm Maschenweite, Tg 50°C) bespanntes Radergummi (4,5 × 2,0 cm, breite Seite senkrecht zur Kratzrichtung). Das Auflagegewicht betrug 2000 g.

[0155] Vor jeder Prüfung wurde das Siebgewebe erneuert, dabei war die Laufrichtung der Gewebemaschen parallel zur Kratzrichtung. Mit einer Pipette wurde ca. 1 ml einer frisch aufgerührten 0,25%igen Persil-Lösung vor dem Radier-

DE 100 47 989 A 1

gummi aufgebracht. Die Umdrehungszahl des Motors wurde so eingestellt, daß in einer Zeit von 80 s 80 Doppelhübe ausgeführt wurden. Nach der Prüfung wurde die verbleibende Waschflüssigkeit mit kaltem Leitungswasser abgespült, und die Prüftafel wurden mit Druckluft trockengeblasen. Gemessen wurde der Glanz nach DIN 67530 vor und nach Beschädigung (Meßrichtung senkrecht zur Kratzrichtung):

Anfang: 84,1

nach Schädigung: 72,1

2 h bei 60°C: 80,9

[0156] Die Ergebnisse belegen die vorzügliche Kratzfestigkeit und das hervorragende Reflow-Verhalten der erfundungsgemäßen Mehrschichtlackierung bzw. der Klarlackierung.

[0157] Die Säurebeständigkeit wurde nach BART bestimmt.

[0158] Der BART (BASF ACID RESISTANCE TEST) diente der Ermittlung der Beständigkeit von Lackoberflächen gegen Säuren, Laugen und Wassertropfen. Dabei wurde die Mehrschichtlackierung auf einem Gradientenofen nach der Einbrennung weiteren Temperaturbelastungen ausgesetzt (30 min 40°C, 50°C, 60°C und 70°C). Zuvor wurden die Testsubstanzen (Schwefelsäure 1%-ig, 10%-ig, 36%-ig; schweflige Säure 5%-ig, Salzsäure 10%-ig, Natronlauge 5%-ig, VE (= vollentsalztes) Wasser-1, 2, 3 bzw. 4 Tropfen) definiert mit einer Dosierpipette aufgebracht. Im Anschluß an die Einwirkung der Substanzen wurden diese unter fließendem Wasser entfernt und die Beschädigungen nach 24 h entsprechend einer vorgegebenen Skala visuell beurteilt:

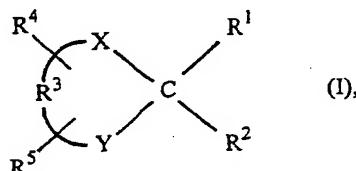
Benotung	Aussehen	20
0	kein Defekt	
1	leichte Markierung	
2	Markierung/Vermattung/keine Erweichung	
3	Markierung/Vermattung/Farbtonveränderung/Erweichung	
4	Risse/beginnende Durchhärtung	25
5	Klarlack entfernt	

[0159] Es wurde jede einzelne Markierung (Spot) ausgewertet. Das Ergebnis wurde als jeweils eine Notensumme für eine Temperatur festgehalten: 40°C: 1,5; 50°C: 3,5; 60°C: 6,0; 70°C: 12,5.

[0160] Der BART untermauert die hohe Säurebeständigkeit der erfundungsgemäßen Mehrschichtlackierung bzw. der erfundungsgemäßen Klarlackierung.

Patentansprüche

1. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen, enthaltend
 - (A) mindestens ein Bindemittel mit im statistischen Mittel mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe,
 - (B) mindestens ein Addukt, herstellbar aus
 - (b1) mindestens einem Diisocyanat und
 - (b2) mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I mit einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe:



worin die Variablen die folgende Bedeutung haben:

R¹ und R² unabhängig voneinander = Wasserstoffatome oder Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen; X und Y unabhängig voneinander = Sauerstoffatom, Schwefelatom oder ein Rest >N-R⁶, worin R⁶ = aliphatischer Rest mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen, dessen Kohlenstoffkette durch ein oder mehrere Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder aromatische Gruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen;

R³ Alkylenrest mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen;

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander Wasserstoffatome, isocyanatreaktive funktionelle Gruppen oder Reste R⁶;

mit der Maßgabe, daß ein Rest R⁴, R⁵ oder R⁶ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthält oder ein Rest R⁴ oder R⁵ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe ist, wobei die anderen Reste R⁴, R⁵ oder R⁶ – sofern vorhanden – keine isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen aufweisen;

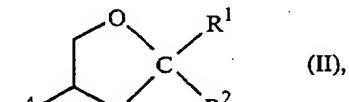
wobei das Molverhältnis von Isocyanatgruppen in den Diisocyanaten (b1) zu den isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen in der Verbindung I bei 0,8 : 1,2 bis 1,2 : 0,8 liegt;

und

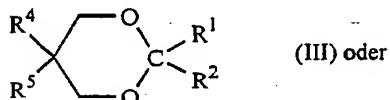
(C) mindestens ein Vernetzungsmittel, enthaltend im statistischen Mittel mindestens eine Isocyanatgruppe und mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül.

2. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Verbindungen der allgemeinen Formel I um

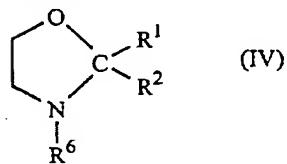
Dioxolane der allgemeinen Formel II:



Dioxane der allgemeinen Formel III:



oder Oxazolidine der allgemeinen Formel IV:



handelt, worin die Reste R¹, R², R⁴, R⁵ und R⁶ die vorstehend angegebene Bedeutung haben, wobei die Reste R⁴ oder R⁶ eine isocyanatreaktive funktionelle Gruppe enthalten.

25 3. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als isocyanatreaktive funktionelle Gruppen Hydroxyl-, Thiol- oder primäre und sekundäre Aminogruppen verwendet werden.

30 4. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel (A) im statistischen Mittel noch mindestens eine funktionelle Gruppe mit mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung im Molekül enthält.

35 5. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als mit aktinischer Strahlung aktivierbare Bindungen Kohlenstoff-Wasserstoff-Einzelbindungen oder Kohlenstoff-Kohlenstoff-, Kohlenstoff-Sauerstoff-, Kohlenstoff-Stickstoff-, Kohlenstoff-Phosphor- oder Kohlenstoff-Silizium-Einzelbindungen oder -Doppelbindungen verwendet werden.

40 6. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen verwendet werden.

45 7. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Doppelbindungen als (Meth)Acrylat-, Ethacrylat-, Crotonat-, Cinnamat-, Vinylether-, Vinylester-, Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylgruppen; Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylethergruppen oder Dicyclopentadienyl-, Norbornenyl-, Isoprenyl-, Isopropenyl-, Allyl- oder Butenylestergruppen vorliegen.

50 8. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel (C) herstellbar ist, indem man ein Polyisocyanat mit einer Funktionalität von mindestens 2,0 mit mindestens einer Verbindung mit mindestens einer isocyanatreaktiven funktionellen Gruppe und mindestens einer mit aktinischer Strahlung aktivierbaren Bindung umsetzt.

55 9. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-, Iminooxadiazindion-, Urethan-, Harnstoff-, Carbodiimid- und/oder Uretidiongruppen aufweist.

60 10. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß Allophanat- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat verwendet werden.

11. Mehrkomponentenbeschichtungstoffe, -klebstoffe und -dichtungsmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie mindestens ein farb- und/oder effektgebendes Pigment enthalten.

65 12. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Lackierung durch Applikation eines Unidecklacks auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß Anspruch 11 als Unidecklack verwendet.

13. Verfahren zur Herstellung einer Klarlackierung durch Applikation eines Klarlacks auf ein grundiertes oder ungrundiertes Substrat oder eine hierauf befindliche Lackierung, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 als Klarlack verwendet.

14. Verfahren zur Herstellung einer farb- und/oder effektgebenden Mehrschichtlackierung auf einem grundierten oder ungrundierten Substrat durch

- (1) Applikation eines Basislacks auf das Substrat,
- (2) Trocknung und/oder partielle Härtung oder vollständige Härtung der Basislackschicht,
- (3) Applikation eines Klarlacks auf die getrocknete und/oder partiell gehärtete Basislackschicht oder die gehärtete Basislackierung und
- (4) gemeinsame Härtung der Klarlackschicht mit der Basislackschicht oder separate Härtung der Klarlackschicht,

DE 100 47 989 A 1

dadurch gekennzeichnet, daß man

- (a) einen an sich bekannten Basislack und als Klarlack einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,
- (b) einen an sich bekannten Klarlack und als Basislack einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß Anspruch 11 oder
- (c) als Basislack einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß Anspruch 11 und als Klarlack einen Mehrkomponentenbeschichtungsstoff gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10 verwendet.

15. Verfahren zur Herstellung von Klebschichten und/oder Dichtungen durch Applikation von Klebstoffen und/oder Dichtungsmassen auf und/oder in grundierte und ungrundierte Substrate, dadurch gekennzeichnet, daß man hierbei Mehrkomponentenklebstoffe und/oder -dichtungsmassen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Klebstoffe und Dichtungsmassen verwendet.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß als Substrate Kraftfahrzeugkarosserien oder Teile hiervon, Bauwerke im Innen- und Außenbereich, Türen, Fenster, Möbel und industrielle Bauteile, inklusive Coils, Container und elektrotechnische Bauteile, verwendet werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

OTHER: small text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.